

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

000889232

WPI Acc No: 72-49264T/197231

Triarylphosphate lubricants - contg hindered bisphenol antioxidants for  
oxidation resistance in steam turbines

Patent Assignee: STAUFFER CHEM CO (STAU )

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
DE 2164961	A						197231 B
FR 2120127	A						197248

Priority Applications (No Type Date): US 70102956 A 19701230

Abstract (Basic): DE 2164961 A

The lubricants consist of 80-99 % known triaryl phosphate base  
stock and 0.1 to 10% of a methylene linked hindered bisphenol of

-more-

?

Display 2/5/1

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI

(c)1998 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

formula: (in which R1 and R2 are H or methyl, and R3, R4 R5 and R6 are  
3-8C alkyl). The base stock pref. consists of tricresyl or trixylenyl  
phosphate or mixtures, and the additive of 4,4'-methylene bis  
(2,6-di-tert. butyl phenyl). The lubricants are suitable for steam  
turbines and also as functional fluids in diecasting, mining and other  
hydraulic equipment, where increased resistance to oxidation and  
thermal stability are required.

Title Terms: LUBRICATE; CONTAIN; HINDERED; BISPHENOL; ANTIOXIDANT;  
OXIDATION; RESISTANCE; STEAM; TURBINE

⑬  
DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION

1<sup>re</sup> PUBLICATION

- ②② Date de dépôt ..... 29 décembre 1971, à 16 h 54 mn.  
④① Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. - «Listes» n. 32 du 11-8-1972.
- ⑤① Classification internationale (Int. Cl.) C 10 m 3/00.
- ⑦① Déposant : Société dite : STAUFFER CHEMICAL COMPANY, résidant aux États-Unis  
d'Amérique.

Titulaire : *Idem* ⑦①

- ⑦④ Mandataire : Harlé & Léchopez.
- ⑤④ Lubrifiants pour turbines à vapeur.

⑦② Invention de :

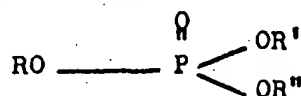
- ③③ ③② ③① Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le  
30 décembre 1970, n. 102.956 au nom de Andrew George Papay.*

La présent invention concern des lubrifiants pour turbines à vapeur, prés ntant une remarquable stabilité vis-à-vis d la chaleur t d l'oxydation. Ell c ncerne plus précisément des lubrifiants pour turbines à vapeur contenant un phosphate tri-arylique comme huile de base et un bisphénol gêné ou empêché stériquement et à groupe méthylène central.

On connaît déjà de nombreux anti-oxydants pour lubrifiants soit dérivés de produits pétroliers, soit constitués par des esters carboxyliques synthétiques. Parmi ces anti-oxydants, on peut citer les arylamines, les sels de zinc des thiophosphates, la phénothiazine, substituée ou non, et des bisphénols empêchés stériquement et dont les cycles sont liés par un atome de soufre. Toutefois, ces composés se sont montrés inefficaces comme anti-oxydants lorsqu'ils sont associés à des phosphates tri-aryliques. De plus, dans de nombreux cas, ces anti-oxydants classiques accélèrent la décomposition du phosphate.

On a maintenant découvert que des bisphénols empêchés stériquement et à groupe méthylène central, mélangés à un phosphate tri-arylique, comme huile de base, fournissent des lubrifiants ayant une résistance inattendue à l'oxydation, et d'autre part stables vis-à-vis de la chaleur, même dans les conditions sévères régnant dans les turbines à vapeur.

L'huile de base des lubrifiants de la présente invention fait partie de la catégorie des phosphates tri-aryliques, et constitue normalement d'environ 80 à environ 99 % du poids total du lubrifiant. Le terme de "phosphate tri-arylique" désigne les composés répondant à la formule générale



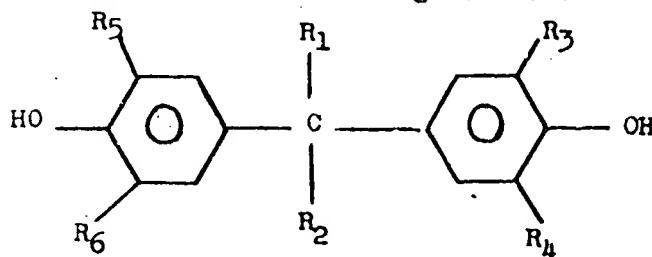
30

dans laquelle R est un radical phényle substitué par un groupe alkyle ayant de un à huit atomes de carbone, ou par un groupe arylalkyle, R' et R" pouvant représenter l'un et l'autre un radical phényle, éventuellement substitué par un groupe alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone ou par un groupe arylalkyle. L'expression "phényle substitué par un groupe arylalkyle" désigne un ensemble de deux groupes phényle réunis entre eux par un groupe alkyle. Ces composés, bien connus des hommes de l'art, sont par exemple les suivants : phosphate de diphényle et de crésyle

phosphate de phényle et de dicrésyle, phosphate de tricrésyle, phosphat de xylényle et de diphényle, phosphat de dixylényle et de phényle, phosphate de trixylényle, phosphate d'isopropylphényle et de diphényle, phosphate de bis(isopropylphényle) et de phényle, phosphate de tri(isopropylphényle), phosphate de t rt-butyle et de diphényle, phosphate de bis(tert-butyl) et de phényle, phosphate de tris(tert-butylphényle), phosphate de tert-amylphényle et de diphényle, phosphate de bis(tert-amylphényle) et de phényle, phosphate de tris(tert-amylphényle), phosphate de styrylphényle et de diphényle, phosphate de bis(styrylphényle) et de phényle, et les mélanges de ces phosphates. Les composés préférés pour les lubrifiants de l'invention sont ceux dans lesquels R, R' et R'' sont des radicaux crésyle ou xylényle, ou ceux dans lesquels R est le radical isopropylphényle, R' le radical phényle et R'' le radical phényle ou isopropylphényle.

L'huile de base du lubrifiant selon l'invention peut aussi contenir des agents d'amélioration de l'indice de viscosité. Les plus couramment utilisés parmi ces agents sont les polymères des esters des acides acryliques et méthacryliques avec les alcools supérieurs. Ces polymères sont introduits dans l'huile de base par dissolution dans un support, qui est par exemple un ester d'un acide dicarboxylique. Un agent d'amélioration de l'indice de viscosité particulièrement préféré pour les lubrifiants selon l'invention comprend 40 % en poids d'un polyméthacrylate dissous dans 60 % en poids d'un diester de l'acide sébacique, par exemple le sébacate de dioctyle. Les agents d'amélioration de l'indice de viscosité sont introduits en quantité variable suivant l'indice de viscosité recherché. Cette quantité varie suivant l'huile de base utilisée, mais est généralement comprise entre environ 0,5 % et 10 % en poids du lubrifiant total.

Les lubrifiants selon l'invention comprennent un anti-oxydant, comportant un bisphénol empêché stériquement et à groupe méthylène central, et de formule générale :

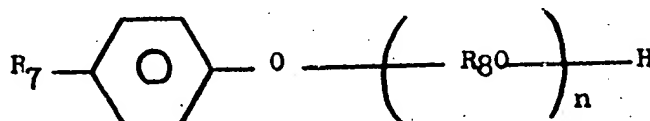


dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$  représentent un atome d'hydrogène ou un groupe méthyl,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  et  $R_6$  représentent chacun un groupe alkyl, ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Les bisphénols particulièrement préférés de la présente invention sont ceux dans  
 5 lesquels  $R_1$  et  $R_2$  représentent un atome d'hydrogène et  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  et  $R_6$  des groupes alkyle ayant de 3 à 5 atomes de carbone. Des composés répondant à cette définition sont, par exemple, les suivants :

- 10 4,4'-méthylène bis(2,6-di-tert-butyl phénol) ;  
 4,4'-méthylène bis(2,6-di-tert-amyl phénol) ;  
 4,4'-méthylène bis(2,6-di-isopropyl phénol) et autres.

Le bisphénol est utilisé en une quantité suffisante pour protéger le phosphate tri-arylique contre la dégradation par la chaleur et l'oxygène, cette quantité dépendant de l'huile de  
 15 base particulière, concernée. Normalement, le bisphénol est utilisé en une quantité comprise entre environ 0,10 % et environ 10 % et de préférence entre environ 0,5 % et environ 5,0 %, en poids par rapport au lubrifiant total.

Les lubrifiants selon l'invention peuvent également contenir un additif dispersant sans cendre. L'expression "additif dispersant sans cendre" désigne des composés amphotères pouvant rester en suspension dans la masse du lubrifiant, et empêchant la formation de boues dans le lubrifiant. Les additifs dispersants sans cendre utilisables dans le cadre de l'invention sont  
 25 des alkylphénols alcoylés correspondant à la formule



30 dans laquelle  $R_7$  est un groupe alkyle ayant d'environ 6 à environ 18 atomes de carbone,  $R_8$  étant un groupe alkyle ayant de 2 à 4 atomes de carbone, et  $n$  un nombre de 1 à 20 environ, et de préférence de 4 à 8. Les additifs dispersants sans cendre préférés sont ceux dans lesquels  $R_8$  est le groupe éthyle, c'est-à-dire les  
 35 alkylphénols éthoxylés. Ces dispersants sont normalement utilisés en des quantités allant d'environ 0,2 % à environ 10 %, et de préférence d'environ 0,5 % à environ 5 % du poids du lubrifiant total.

Les lubrifiants selon l'invention peuvent aussi contenir  
 40 les inhibiteurs classiques de rouille et de corrosion. Les



inhibiteurs de rouille sont par exemple les acides succiniques porteurs d substituants à longue chaîne. Les agents anticorrosion sont, par exemple, le benzotriazole et la N,N'-disalicylidène dipropane-di-amine-1,2. Ces inhibiteurs de rouille et de corrosion sont normalement utilisés en des quantités comprises entre environ 0,01 % et environ 0,5 % en poids, par rapport au lubrifiant total.

On peut également incorporer à ces lubrifiants des agents anti-mousse, en particulier des agents anti-mousse du type silicone. On préfère particulièrement les méthyl-silicones. Ces agents anti-mousse sont normalement utilisés en des quantités comprises entre environ 2 et environ 20 parties par million.

Les compositions selon l'invention, bien que surtout intéressantes comme lubrifiants pour turbines à vapeur, sont également utilisables comme fluides spéciaux pour moules de fonderie, dans l'industrie minière et pour tous équipements hydrauliques nécessitant des fluides stables aux températures élevées.

L'invention est maintenant illustrée plus en détail par les exemples suivants, qui ne la limitent aucunement.

20

#### E X E M P L E S

On a mélangé une huile de base du commerce comprenant un mélange de phosphate de tricrésyle et de phosphate de trixylényle avec de faibles quantités d'autres phosphates triaryliques substitués, et d'une viscosité à 37°C. d'environ 48 centistokes, à divers anti-oxydants pour huiles minérales, à raison de 1 % d'anti-oxydant pour 99 % d'huile de base. Les lubrifiants résultants ont été testés suivant la méthode 5308 de la norme fédérale U.S. n° 791, à 175°C pendant 72 heures.

L'exemple n° 1 a servi de témoin et ne contenait aucun anti-oxydant. Les résultats sont réunis dans le tableau I ci-après.

Les résultats du tableau I montrent que, alors que les autres anti-oxydants connus pour huiles minérales sont inefficaces, et même dans certains cas dégradent l'huile de base aux phosphates triaryliques, le bisphénol empêché stériquement et à groupe méthylène central de l'exemple 7 a fourni, dans toutes les catégories d'essais, des caractéristiques excellentes et inattendues.

TABLEAU I

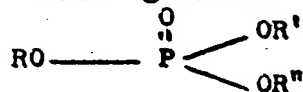
Exemple n°	Anti-oxydant	Boues et dépôts	Indice d'acide	Augmentation de viscosité (%)	Perte de poids en cuivre, en mg/cm <sup>2</sup>
1	néant	moyen	9,6	79,2	1,97
2	p,p'-dioctyl-diphényl amine	faible à moyen	6,6	60,1	9,63
3	Dialkyl-dithiophosphate de zinc	fort	2,2	19,0	13,52
4	Phénothiazine	fort	5,0	48,9	0,86
5	N-éthyl dioctyl- phénothiazine	moyen	5,6	44,2	0,70
6	4,4'-thio-bis(6-tert- butyl-o-crésol)	fort	8,0	40,9	2,71
7	4,4'-méthylène bis(2,6- di-t-butyl phénol)	néant	3,5	21,9	0,59



REVENDICATIONS

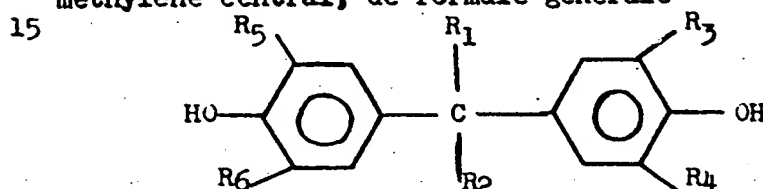
1. Lubrifiant pour turbines à vapeur, caractérisé en ce qu'il comprend :

- a) d'environ 80 % à environ 99 %, par rapport au poids total du lubrifiant, d'au moins un phosphate triarylique comme huile de base, de formule générale



dans laquelle R, R' et R'' sont choisis chacun parmi le radical phényle, soit non substitué, soit substitué par un groupe alkyl, de C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>, ou le radical arylalkyle ; et

- b) d'environ 0,1 % à environ 10 %, par rapport au poids total du lubrifiant, d'un bisphénol empêché stériquement et à groupe méthylène central, de formule générale



dans laquelle R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe méthyle, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> représentant chacun un groupe alkyle ayant de 3 à 8 atomes de carbone.

2. Lubrifiant selon la revendication 1, caractérisé en ce que le bisphénol empêché stériquement et à groupe méthylène central est le 4,4'-méthylène bis(2,6-di-tert-butyl phénol).

3. Lubrifiant selon la revendication 1, caractérisé en ce que le phosphate triarylique est un phosphate tricrésylique, un phosphate trixylénylique, ou leurs mélanges.